

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(54) POWDER FOR SUPERCONDUCTOR

- (11) 1-257127 (A) (43) 13.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-82577 (22) 4.4.1988
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) SHUICHIRO SHIMODA(2)
 (51) Int. Cl. C01G3/00, C04B35/00, H01B12/00

PURPOSE: To increase the temp. at which superconductivity is exhibited and to enable the use of liq. nitrogen by incorporating a prescribed amt. of a mixture of Y, Ba and Cu nitrates into a crystal phase of a prescribed Y-Ba-Cu-O compsn.

CONSTITUTION: This powder for a superconductor is composed of 95—99.9wt.% crystal phase of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (δ is the oxygen deficiency and 0.1—5wt.% mixture of Y, Ba and Cu nitrates. The $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ contains Y, Ba and Cu in $1:2 \pm 0.15:3 \pm 0.2$ atomic ratio. The nitrate mixture also contains Y, Ba and Cu in $1:2 \pm 0.15:3 \pm 0.2$ atomic ratio.

(54) PRODUCTION OF SUPERCONDUCTING MATERIAL

- (11) 1-257128 (A) (43) 13.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-85596 (22) 7.4.1988
 (71) TOKAI UNIV(1) (72) KYOJI TACHIKAWA(5)
 (51) Int. Cl. C01G3/00, C23C4/06, H01B13/00, H01L39/24//H01B12/06

PURPOSE: To obtain a superconducting material having high critical current density by thermally spraying powdery starting material consisting of superconducting Y-Ba-Cu-O powder and a substance smoothening the ion potential of the grain boundary of the powder on a base material.

CONSTITUTION: Powder contg. a substance which is evaporated and deposited on the surface of superconducting Y-Ba-Cu-O powder to smoothen the ion potential of the grain boundary of the powder is prepd. The substance may be Li, an alkaline earth metal, Zn, Al, etc. The prepd. powder is mixed with superconducting Y-Ba-Cu-O powder and this mixture is thermally sprayed on a base material to form a superconducting film.

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE MATERIAL

- (11) 1-257129 (A) (43) 13.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-83476 (22) 4.4.1988
 (71) TAKI CHEM CO LTD (72) HIROSHI NISHIKURA(3)
 (51) Int. Cl. C01G19/00, C23C18/02, H01B1/06//C03C17/25

PURPOSE: To improve physical and chemical durabilities at a low cost by preparing an ammonium stannate soln.

CONSTITUTION: An Sn compd. such as $SnCl_2$ is blended with an alkali metal hydrogencarbonate such as $NaHCO_3$ so that the pH of a reactive soln. becomes ≥ 6 at the end of a gel formation reaction and they are allowed to react with each other to form gel. This gel is washed by a water pouring and filtering method or other method and NH_3 and water are added to dissolve the gel. An electrically conductive material made of an ammonium stannate soln. having ≥ 2.0 molar ratio of NH_3/SnO_2 is produced.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-257129

⑬ Int. Cl.⁴

C 01 G 19/00
C 23 C 18/02
H 01 B 1/06
// C 03 C 17/25

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月13日

Z-7202-4G

6686-4K

7364-5G

A-8017-4G 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性材料

⑮ 特 願 昭63-83476

⑯ 出 願 昭63(1988)4月4日

⑰ 発 明 者	西 倉	宏	兵庫県加古川市別府町新野辺1469
⑰ 発 明 者	安 東	誠	兵庫県加古川市別府町新野辺1166-3
⑰ 発 明 者	山 本	伸	兵庫県加古川市神野町石守575-60
⑰ 発 明 者	鈴 木	吾 郎	兵庫県加古川市別府町新野辺1406-1
⑰ 出 願 人	多木化学株式会社		兵庫県加古川市別府町緑町2番地

明 細 書

1. 発明の名称

導電性材料

2. 特許請求の範囲

スズ酸アンモニウム溶液からなる導電性材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な導電性材料に関する。

電気伝導性及び光透過性の特徴を併せ持つ導電性材料からなる透明導電膜は、電気光学素子の目玉ましい発展と相まって、近年飛躍的に需要が伸びつつある工業材料である。

その中で、酸化スズ系導電性材料からなる透明導電膜は、酸化インジウム系のものに比べて物理・化学的な耐久性に優れ、また安価であることから広く使用されている。

(従来の技術)

この様な導電性材料からなる透明導電膜は、通常、気相法、例えばCVD法、真空蒸着法、反応性イオンプレーティング法、スパッタリング法等

の膜形成法により、基板上に膜状に被覆され、実用に供せられている。

しかし、これらの方法はいずれも装置が複雑であり、また膜形成速度が遅いという欠点を有するばかりでなく、膜形成が小面積であり、大面積の膜を得ることができないことで問題がある。

これに対し、液状の原料を基板にコーティングして膜を形成する所謂塗布法は、比較的単純なプロセスにより大面積の薄膜が得られるという利点があり、工業的に有望な方法である。

酸化スズ系の材料に於てもこの塗布法は幅広く検討されており、多種多様の液状スズ系化合物の熱分解挙動が研究されている。

主なものとしては、①無機あるいは有機酸のスズ塩水溶液、②常温で液体である有機スズ化合物、③スズアルコキシド及びその加水分解物等があげられるが、いずれもコーティングに用いる導電性材料としては欠点があり、実用化されるには至っていない。

即ち①の材料では、板へのコーティング後の

乾燥工程において、該塩の結晶が基板上に析出しやすく、均一な膜が得られにくい。

また②の材料では、乾燥薄膜が得られないために膜厚の制御が難しく、また、焼成時における基板の保持方法も問題である。

更に③の材料は、最近開発されたものであるが、コーティング液が非常に不安定であり、均一透明な膜とするためには、厳密な水分管理が必要であるなど工業的に問題が多い。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らはこれらの実情に鑑み、優れた透明導電性膜を容易に得ることが可能な導電性材料を得るべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させるに至ったものである。

(課題を解決するための手段)

即ち、本発明はスズ酸アンモニウム溶液からなる導電性材料に関する。

(作 用)

以下、本発明を更に詳細に説明する。

透明導電膜用のみならず、一般にコーティング

リウム(Na_2SnO_3)、スズ酸カリウム(K_2SnO_3)等のアルカリ金属塩が従来より知られている。

しかし当然のことながら、これらを乾燥、焼成してもアルカリ金属とスズの複合酸化物が得られるだけで、電気伝導性を有する酸化スズにはならない。

これに比し、本発明者らが新たに見出したスズ酸アンモニウム溶液によるコーティングによれば、その乾燥膜はマクロ的にもミクロ的にも均一なものとなり、更にその焼成品は酸化スズ組成の均一な膜となって得られる。

本発明のスズ酸アンモニウムの組成は、スズに対するアンモニアのモル比(NH_3/SnO_2 モル比)として0.2以上となるものである。

この場合に、このモル比が0.2を下廻ると、水に片する溶解度が低くなり、コーティング液として不適となる。

また、上限は に存在しないが、アンモニア組成があまり多量となるものを使用しても、導電材料としての特性に変化はなく、経済的にも好ましく

剤として所望される材料の特性は、①コーティング時に於ける成膜性に優れ、均一な膜が得られること、②膜厚の制御が容易であることである。

本発明者らは、各種スズ化合物水溶液を透明導電コーティング剤として検討した結果、従来知られていなかった新規な化合物であるスズ酸アンモニウムを得、これが上記二特性を満たすことを見出したものである。

従来より公知である無機あるいは有機酸のスズ塩水溶液は、前述の如く、これを基板上にコーティングしても、基板上に該塩の結晶が析出し、均一透明な乾燥膜となり得ない。また仮に、乾燥条件を特別工夫して、マクロ的には析出を防いだとしても、微結晶として析出することは本質的に避けることができず、これを焼成して酸化スズ組成の膜とした場合、該結晶が形状化し、ミクロ的に均一な膜とならない。

これらの不均一性は、電気伝導性及び光透過性双方に悪影響を及ぼすことは明らかである。

一方、水可溶性のスズ酸塩として、スズ酸ナト

ない。

本発明のスズ酸アンモニウムが最低限備えるべき組成上の制限は、上記のことのみであるが、本発明はスズ単独系のみに限定されるものではない。即ち、一般に酸化スズの電気伝導性の改善を目的として、アンチモン等が添加されることが多いが、本発明の場合も後述の方法により、より優れた導電性を示すアンチモンを含むスズ酸アンモニウムを製造することができる。

また、本発明の導電性材料には、透明導電膜の物性、特にその強度を改善するための添加剤を併用することも可能である。

例えば、焼成により結合力を発現する塩酸塩系材料、シリカゾル、低融点ガラス組成物、有機シリケート類等が挙げられる。

更に、塗布時に於ける基板とのぬれ性を改善するために、本発明の導電性材料に適当な有機溶媒、例えばアルコール、セロソルブ、或いは相溶性のある界面活性剤等を添加し、作業性をより容易にすることも可能である。

本発明の導電性材料は、従来全く知られていなかったものであり、透明導電材料の適用分野に於て新たな用途を生み出すものである。

本発明の導電性材料の特徴を改めて列挙すれば次の通りである。

第一に、前述の通り、塗布法により均一なコーティング膜を得ることができる点である。

また、塗布液の濃度を変えることにより、膜厚の制御も自在である。

第二は、乾燥或いは焼成時に腐食性のガスを発生しない点である。

本発明の導電性材料は、実質的にスズとアンモニア及び溶媒としての水のみからなる。

従って、これを乾燥、焼成して酸化スズとする工程で発生するガスはアンモニアと水のみであり、何等の対策も要しない。

これに比べ、無機のスズ塩水溶液として、例えば、塩化第二スズを使用すると、焼成時に有害腐食性の塩化水素ガスを多量に発生し、炉の選定や作業環境上好ましくない。

スズ等を、重炭酸アルカリ金属塩として重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等を例示することができる。

その使用割合は、ゲル生成反応の反応終了時の反応液pHが5以上となるような割合で使用する事が好ましい。

重炭酸アルカリ金属塩または重炭酸アンモニウム塩の使用量がこれよりも少量であると、スズが完全にゲル化せず収率が悪くなり、また経済的理由等から好ましくない。

このようにして製造したゲルは、次いで洗浄を行い不純物を除去する。

残存不純物量に関しては、スズ酸アンモニウム溶液の製造上、また用途上少ない方が好ましい。

洗浄手段に関しては特に限定されず、通常用いられる流水ろ過、リバルブー遠心分離法等の任意の方法を用いることができる。

また、適当なイオン交換樹脂等と接触させ、不純物を除去する方法も採用し得る。

洗浄後のゲルに、アンモニア水及び必要に応じて

このような理由から、本発明の導電性材料は工業的に有用である。

第三は、安定性に優れていることである。

スズアルコキシドは非常に不安定であり、経時安定性に劣ると云う致命的な欠陥を有していた。

本発明の導電性材料は高純度である上に、安定性も良好であり、より高品位のものであると云える。

以上のような優れた特徴をもつ本発明の導電性材料は、透明導電膜材料として非常に有益であるばかりか、各種フィラーにコーティングすることによる導電性付与剤、更にはガスセンサー材料等のエレクトロセラミックス分野への適用についても有用であり、その他数多くの用途に適用し得る新規な物質である。

本発明のスズ酸アンモニウム溶液は、以下の方法によって製造することができる。

先ず第一に、スズ化合物と重炭酸アルカリ金属塩または重炭酸アンモニウム塩とを反応させゲルを製造する。

スズ化合物としては、塩化第二スズ、硫酸第二ス

ズ等を、重炭酸アルカリ金属塩として重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等を例示することができる。

ここでアンモニアの使用量は、生成物の組成がアンモニアとスズのモル比として0.2以上となる量とする。

また、アンモニア水の濃度及び水量は所望の濃度のものを得るべく、適宜使用すれば良い。

更に、ゲルの溶解性を高めるため、必要に応じて加熱を行ってもよい。

尚前述の様に、本発明の材料にアンチモンを含有させることにより、導電性を向上させる場合には、次の様な方法で製造すればよい。

先ず、スズ化合物のゲル化工程に於て、アンチモンを同時にゲル化させ、スズとアンチモンを含有するゲルを製造する。次いで、これをアンモニア水に溶解させる方法である。

この場合、三塩化アンチモンのような可溶性アンチモン化合物をスズ化合物水溶液に添加して、スズ、アンチモン混合溶液を調製し、これを出発原料とする。

ゲル化後の工程は、スズ酸アンモニウム溶液の場合と同一でよい。

また別の方法として、洗浄後のゲルに三酸化アンチモンを添加した後、これをアンモニア水に溶解させてもよい。

この場合、使用する三酸化アンチモンは、活性で反応性の高いものが望ましい。また、亜アンチモン酸と称されるその水和物も使用することができる。

尚、溶解工程後、若干の未溶解物が残留することがあるが、それらはろ過等の手段により簡単に除去することができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を掲げ更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、%は特にことわらない限り全て重量%を示す。

実施例 1

重炭酸アンモニウム水溶液(NH₄2.9%)1800部に攪拌を行いながら塩化第二スズ水溶液(SnO₂16.5

た。

これらの水溶液を、75×25mmのスライドガラス上に回転数1000rpmでスピニングを行った後、100℃で乾燥し、表面状態を観察した。更に、これらを600℃で30分間熱処理し、得られた透明導電コーティングガラスの表面抵抗及び光透過率を測定した。

結果を第2表に示した。

%)300部を徐々に添加した。

生成したゲルをろ別した後、ゲル中に塩素が認められなくなるまで注水ろ過洗浄を行った。その結果、SnO₂36.5%、NH₄0.53%を含むゲルを得た。

次いで、このゲルを用いて各種組成のスズ酸アンモニウム水溶液を調整し、導電性材料としての性能を調べた。

方法は、ゲル100部に、それぞれ第1表に示した量のアンモニア水(NH₄2.0%)及び水を加混合し、攪拌を行ってゲルを溶解した。

その結果、SnO₂濃度8%、アンモニアとスズのモル比がそれぞれ1.50、0.50及び0.20の組成のスズ酸アンモニウム水溶液が得られた。

また比較例として、アンモニア水及び水の添加量を第1表に示した量とした他は、前記と同様の操作により、同モル比が0.15の組成物を得た。

これら生成物の性状を第1表に示した。

これら組成物及び比較のためにSnO₂8%としたスズ酸ナトリウム水溶液を使用し、以下の試験を行った。

第1表

	ゲル100部に対する 添加量(部)		生成物の組成			生成物の性状	
	アンモニア水	水	SnO ₂ (%)	NH ₄ (%)	NH ₄ /SnO ₂ モル比	透明溶液	わずかに白く、 ブルー色を示す 薄膜
1	282	74	8.0	1.35	1.50	〃	ゲルガラスリ-
2	76	288	8.0	0.45	0.50	〃	
3	15	341	8.0	0.18	0.20	〃	
比較例 1	4	352	8.0	0.14	0.15	〃	

第2表

	乾燥時における表面状態	透明導電ガラス	
		表面抵抗 (Ω/\square)	光透過率 (%)
本 1	均 一	4.8×10^5	98
発 2	"	5.3×10^5	96
明 3	わずかに白濁 しているが、 ほぼ均一	5.5×10^5	92
比 1	クラック多く 不均一	3.0×10^7	68
較 2	"	10^8 以上	50

注) 比較例2はスズ酸ナトリウムでの試験結果

第1表及び第2表で明らかな様に、アンモニアとスズのモル比が0.2以上である本発明スズ酸アンモニウムは、均一な透明溶液であった。

しかも本発明品のコーティング処理では、良好な透明導電ガラスが得られるのに対し、モル比が0.15のものでは不均一な液となり、従って表面抵抗、光透過率共に劣っていた。

また、本発明品に代えてスズ酸ナトリウムの使用では、コーティング膜は電気伝導性を示さなかった。

実施例2

導電性改善のために、本発明の導電性材料にアンチモンを含有させて、実施例1と同様に試験を行った。

塩化第二スズ水溶液($\text{SnO}_2 17.6\%$)1000部に、三塩化アンチモン5.4部を加え、80℃に加温して溶解させた。

冷却後、これを重碳酸アンモニウム水溶液($\text{NH}_4 3.0\%$)3494部に攪拌を行いながら徐々に添加しゲルを生成させた。

生成したゲルをろ別し、これに約1000部の水を加えてリバルブ混合した後、遠心分離機により固液分離した。

この操作を、ゲル中に塩素が認められなくなるまで繰り返し、その結果、 $\text{SnO}_2 32.1\%$ 、 $\text{Sb} 0.52\%$ 、 $\text{NH}_4 0.38\%$ を含有するゲルを得た。

次いで、該ゲル100部にアンモニア水($\text{NH}_3 10.0\%$)25部と水196部を添加混合し、攪拌を行いながら50℃で加熱処理し、ゲルを溶解させた。

その結果、 $\text{SnO}_2 10\%$ 、 $\text{NH}_4 0.90\%$ 、アンモニアとスズのモル比0.8、 $\text{Sb} 0.16\%$ のアンチモンを含有するスズ酸アンモニウム水溶液を得た。

これを実施例1と同様の操作により、ガラス上にコーティング処理を行い、透明導電コーティングガラスを得た。

このガラスの表面抵抗及び光透過率を測定した結果、表面抵抗は $4.8 \text{ k}\Omega/\square$ であり、光透過率は92%であった。

特許出願人 多木化学株式会社

手 続 初 正 書 (自発)

昭和63年7月20日 提出
昭和63年7月14日

特許庁長官 小川邦夫殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第83476号

2. 発明の名称

導電性材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒875-01

住 所 兵庫県加古川市別府町緑町2番地

名 称 多木化学株式会社

代表者 取締役社長 多木隆雄

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正の対象

明細書



6. 修正の内容

(1) 明細書第6頁末行の次に下記の文を挿入する。

「更に、有機フィルム、プラスチック、繊維との密着性を改善するために、該コーティング物と同組成の樹脂または反応性を有する樹脂あるいはプラスチック添加剤等を追加し、帯電防止塗料として該コーティング物にコーティングすると、密着性に優れたものを得ることができる。また、本発明導電性材料をフィルム、プラスチック、繊維原料に添加し、加工成形してフィルム、プラスチック、繊維等を製造してもよい。尚、これら有機フィルム、プラスチック、繊維の成分としては、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリプロピレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ブタジエン樹脂、ポリアセタール樹脂、メタクリル樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルアルコール、セロハ

ン、酢酸セルロース等、あるいはこれらポリマーの製造に使用される各種モノマー等が挙げられるが、これらの成分に限定されるものではない。」

(2) 同第17頁末行の次に下記の文を挿入する。

「実施例3

実施例2で得たアンチモンを含有するスズ酸アンモニウム水溶液100部に、10%アクリル樹脂エマルジョン20部を加え、帯電防止塗料を調製した。

この塗料をアクリル板上にロールコーティングし、乾燥することにより、塗膜厚が0.4 μ mの帯電防止処理したアクリル板を得た。

この塗膜面の表面抵抗を測定した結果、抵抗値は $5.2 \times 10^9 \Omega / \square$ であった。」